

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-149520

(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl. C01G 23/00
C01G 9/02
G02B 1/11
// B32B 27/20

(21)Application number : 05-323259

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 29.11.1993

(72)Inventor : MIURA TOSHINOBU

(54) COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical part having a colorless transparent coating film with excellent refractive index and light resistance by coating the surface of titanium oxide particles with zinc oxide, applying a coating agent containing the obtained composite titanium oxide particles to the surface of an optical part and curing the coating layer on the optical part.

CONSTITUTION: Titanium oxide sol having particle diameter of 5-100nm is produced by the hydrolysis of a titanium alkoxide or titanium salt solution. A zinc compound is added and mixed to the sol and a base is added to the mixture to effect the precipitation of zinc oxide on the surface of the titanium oxide particles and obtain a composite titanium oxide sol having a particle diameter of 10-120nm. The objective coating composition is produced by compounding the sol with a film-forming substance consisting of a compound expressed by formula (R1)_a(R2)_bSi(OR3)_{4-a-b} (R1 and R2 are an alkyl, an alkenyl, allyl, a halogen, epoxy group, etc.; R3 is H or a 1-4C alkyl; a and b are 0-2) and/or its hydrolyzed product. An optical part having a coating film is produced by applying the composition to an optical substrate and curing the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-149520

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/00	Z			
9/02	Z			
G 0 2 B 1/11				
// B 3 2 B 27/20	Z	8413-4F		
		7724-2K		
			G 0 2 B 1/ 10	A
			審査請求 未請求 請求項の数8	FD (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-323259

(22)出願日 平成5年(1993)11月29日

(71)出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72)発明者 三浦 敏信

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(74)代理人 弁理士 塩澤 寿夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 コーティング組成物

(57)【要約】

【構成】 酸化チタン粒子表面上に酸化亜鉛被覆が設けられたことを特徴とする複合酸化チタン粒子；上記酸化チタン粒子、および式： $(R^1)_a(R^2)_bSi(OR^3)$

（式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基、アルケニル基、アリル基、ハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基、シアノ基、アリール基、またはアシル基を有する官能基を表し、 R^3 は水素若しくは炭素数1～4のアルキル基を表し、a及びbは0～2の整数）で表される化合物及び／又はその加水分解物である膜形成物質を含むコーティング組成物；および上記コーティング組成物を塗布硬化することにより形成されたコーティング膜を有する光学部品。

【効果】 複合酸化チタン粒子は可視域で無色であり耐光性に優れたコーティング膜を与える。コーティング組成物中に多量に配合した場合に無色透明な高屈折率コーティング膜を提供できるので有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタン粒子表面上に酸化亜鉛被覆が設けられたことを特徴とする複合酸化チタン粒子。

【請求項2】 該酸化チタン粒子の粒径が5～100 nmであり、該酸化チタン複合粒子の粒径が10～120 nmである請求項1記載の複合酸化チタン粒子。

【請求項3】 請求項1または2のいずれか1項に記載の複合酸化チタン粒子を含むゾル。

【請求項4】 以下の工程：

(a) チタンアルコキシドまたはチタン塩溶液の加水分解によりアルコール類中に酸化チタン粒子を分散させたゲルを製造する工程；

(b) 前記のゲルに亜鉛化合物を添加する工程；および

(c) 上記の工程(b)で得られた混合物に塩基を添加するか、または加水分解反応を行うことにより酸化亜鉛を酸化チタン粒子の表面に析出させて酸化チタン粒子表面上に酸化亜鉛被覆を形成する工程を含むことを特徴とする請求項3記載のゾルの製造方法。

【請求項5】 コーティング組成物であって、(a) 請求項1記載の複合酸化チタン粒子、および(b) 式： $(R^1)_a \cdot (R^2)_b \cdot Si(OR^3)_{4-a-b}$ (式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基、アルケニル基、アリル基、ハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基、シアノ基、アリール基、またはアシル基を有する官能基を表し、 R^3 は水素若しくは炭素数1～4のアルキル基を表し、a及びbは0～2の整数)で表される化合物及び／又はその加水分解物である膜形成物質を含むことを特徴とするコーティング組成物。

【請求項6】 コーティング組成物であって、(a) 請求項3記載のゾル、および(b) 式： $(R^1)_a \cdot (R^2)_b \cdot Si(OR^3)_{4-a-b}$ (式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基、アルケニル基、アリル基、ハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基、シアノ基、アリール基、またはアシル基を有する官能基を表し、 R^3 は水素若しくは炭素数1～4のアルキル基を表し、a及びbは0～2の整数)で表される化合物及び／又はその加水分解物である膜形成物質を含むことを特徴とするコーティング組成物。

【請求項7】 請求項5または6に記載のコーティング組成物を塗布硬化することにより形成されたコーティング膜を有する光学部品。

【請求項8】 可視域において無色のコーティング膜を有する請求項8記載の光学部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光学部品のハードコート剤や紫外線吸収コート剤、反射防止用コート剤等に用いることができるコーティング組成物、該コーティング組成物に含まれるゾル、および該コーティング組成物でコーティングされた、例えば、眼鏡レンズ、カメラ用レ

ンズ、ワードプロセッサのディスプレイに付設する光学フィルター、自動車の窓ガラス等の光学部品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 酸化チタンは種々の金属酸化物の中でも最も高い屈折率を有する物質であり、ゾルとしてガラスやプラスチック等の透明な基材表面に塗布しコーティングを形成させることにより、ガラスやプラスチック等の表面硬度、紫外線吸収特性、反射防止特性等を改善できることが知られている。酸化チタンを含有するコーティング膜としては、例えば、酸化チタン粒子と有機ケイ素化合物とを含有するコーティング膜(特開昭63-225635号公報)、酸化チタンと酸化セリウムとの複合酸化物微粒子と有機ケイ素化合物とからなるハードコート膜(特開平2-264902号公報)、及び酸化チタンと酸化鉄との複合酸化物微粒子と有機ケイ素化合物とからなるハードコート膜(特開平5-2102号公報)等が知られている。これらは、いずれも酸化チタンと特定の化合物との混合物によりコーティング膜を形成させ、コーティング膜の特性を改善したものである。

【0003】 しかしながら、酸化チタンはそれ自身が光触媒であるために、有機物と接触させたり混合して使用する場合には、紫外光の照射によって有機物が分解されてしまうという問題があった。例えば、特開昭63-225635号公報の方法で製造したコーティングは耐光性に劣るものであり、太陽光線、特に紫外線に長期曝露させると変色や膜の劣化が生じてしまうという問題点があった。

【0004】 このような問題を解決するために、コーティング剤に含まれる酸化チタン粒子の光触媒活性を低減させる試みがなされている。例えば、耐光性向上を目的とした表面処理として、酸化アルミニウム-酸化チタンや酸化アルミニウム-酸化ケイ素等で酸化チタンを被覆し、触媒活性点を封止して耐光性を向上させた報告(A. W. Evans、ペイントテクノロジー、26巻、16号、1962年)がある。この報告に開示された酸化チタン粒子の表面は、被覆物質によって密に被覆されており、この被覆が酸化チタンの触媒作用を阻害するものと考えられている。しかし、酸化チタンの吸収端波長付近における被覆物質の吸収が小さいため、酸化チタンの吸収端付近の紫外光をこの複合粒子に照射した場合には、コーティング膜の耐光性は十分とは言えなかった。特開平4-110918号公報には、酸化セリウム微粒子で被覆した酸化チタン微粒子が開示されているが、この刊行物には酸化チタン微粒子を含むコーティング膜の耐光性についての教示または示唆はない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、酸化セリウム微粒子で被覆した酸化チタン微粒子を含むコーティング膜が優れた耐光性を示すことを見出していたが、同時に、高屈折率のコーティング膜を形成させるために、

この複合粒子を含むゲルにより多量のコーティングをした場合には、コーティング膜が黄色に着色するという問題が生じることを見出していた。また、特開平2-264902号公報に記載された酸化セリウム含有コーティング膜も同様に黄色に着色してしまう問題があり、また特開平5-2102号公報に記載された酸化鉄含有コーティング膜では赤茶色に着色してしまうので、いずれも無色透明なハードコートとしては使用ができなかった。特に、眼鏡レンズでは黄色に着色したものは消費者に嫌われる傾向にあり、ブルーイングと呼ばれる方法によって黄色に着色したレンズの着色度を下げることが行われている。従ってこのような着色したコーティング膜、特に黄色に着色したコーティング膜を有する眼鏡レンズは製品としての価値が著しく劣るものであった。

【0006】従って本発明は、酸化チタンの高屈折特性を失わせることなく光触媒活性を低減させることによって、形成されたコーティング膜に優れた屈折性と耐光性を付与し、かつ、多量にコーティングした場合にも可視域で無色透明なコーティング膜を形成できる酸化チタン含有コーティング組成物を提供することを目的としている。本発明の他の目的は、上記の特性を有するコーティング組成物に含まれる酸化チタン含有ゾルを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の課題を解決すべく鋭意努力した結果、酸化チタンの吸収端波長付近に充分な吸収特性を有し、かつ、可視域で無色透明な被覆物質として酸化亜鉛が極めて好適であることを見出した。また、酸化亜鉛により酸化チタン粒子を被覆すると、非常に少量の被覆で酸化チタンの光触媒性を充分に抑制できるので、上記の酸化チタン粒子を含むコーティング剤により形成されたコーティング膜が、酸化チタンによる高屈折性を維持しつつ可視域で無色透明であり、極めて耐光性に優れていることを見出した。本発明は上記の知見を基にして完成されたものである。

【0008】すなわち本発明は、酸化チタン粒子表面上に酸化亜鉛被覆が設けられたことを特徴とする複合酸化チタン粒子を提供するものである。本発明の態様によれば、該酸化チタン粒子の粒径が5～100 nmであり、該酸化チタン複合粒子の粒径が10～120 nmである上記複合酸化チタン粒子；および上記複合酸化チタン粒子を含むゾルが提供される。また、(a) チタンアルコキシドまたはチタン塩溶液の加水分解によりアルコール類中に酸化チタン粒子を分散させたゲルを製造する工程、(b) 前記のゲルに亜鉛化合物を添加する工程、および(c) 上記の工程(b) で得られた混合物に塩基を添加するか、または加水分解反応を行うことにより酸化亜鉛を酸化チタン粒子の表面に析出させて酸化チタン粒子表面上に酸化亜鉛被覆を形成する工程を含むことを特徴とする上記ゾルの製造方法が提供される。

【0009】また、本発明によれば、コーティング組成物であって、(a) 請求項1記載の複合酸化チタン粒子、および(b) 式： $(R^1)_a(R^2)_bSi(OR^3)_{4-a-b}$ （式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基、アルケニル基、アリル基、ハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基、シアノ基、アリール基、またはアシル基を有する官能基を表し、 R^3 は水素若しくは炭素数1～4のアルキル基を表し、a及びbは0～2の整数）で表される化合物及び／又はその加水分解物である膜形成物質を含むことを特徴とするコーティング組成物；および、上記複合酸化チタン粒子を含むゾルおよび上記の膜形成物質を含むコーティング組成物が提供される。さらに本発明によれば、上記のコーティング組成物を塗布硬化することにより形成されたコーティング膜を有する光学部品が提供される。本発明の態様によれば、可視域で無色のコーティング膜を有する上記光学部品が提供される。

【0010】本発明の複合酸化チタン粒子は、酸化チタン粒子表面上に酸化亜鉛被覆が設けられたことを特徴とするものであり、例えば、コア部分を形成する酸化チタン粒子を含むゾルを製造した後、被覆物質である酸化亜鉛を酸化チタン粒子表面に析出させることにより製造することができる。上記の方法は、チタンアルコキシドまたはチタン塩溶液の加水分解によりアルコール類中に酸化チタン粒子を分散させたゲルを製造する工程、(b) 前記のゲルに亜鉛化合物を添加する工程、および(c) 上記の工程(b) で得られた混合物に塩基を添加するか、または加水分解反応を行うことにより酸化亜鉛を酸化チタン粒子の表面に析出させて酸化チタン粒子表面上に酸化亜鉛被覆を形成する工程を含むものである。

【0011】酸化チタン粒子を含むゾルは、例えば、チタンアルコキシドの加水分解、あるいはチタン塩溶液の加水分解等の方法により製造することができるが、市販の酸化チタンゾルを用いてもよい。上記のゾルに含まれる酸化チタン粒子の粒径は、5～100nmの範囲であることが好ましい。粒径が5 nm以下ではゾルが不安定になる場合があり、また100nm 以上では酸化亜鉛で被覆した後に粒径が大きくなり、最終的に得られるゾルの透明性が低下する場合がある。

【0012】酸化チタン粒子を得るための出発物質としては、例えば、溶媒に可溶なチタン化合物を用いればよい。チタンアルコキシドとして、例えば、メトキシド、エトキシド、ノルマルプロポキシド、イソプロポキシド、ノルマルブトキシド、イソブトキシド等を用いることができ、チタン塩として、例えば、塩化物、ヨウ化物、臭化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩等を用いることができる。その他のチタン化合物としては、ジイソプロポキシビスアセトアセトナートチタンやジイソプロポキシビスエチルアセトアセトナートチタン等のキレート化合物、トリ-n-ブトキシチタンモノステアレート等のアシレート等を挙げ

10

20

30

40

50

ることができる。これらのうち、チタンアルコキシドの加水分解により製造されたゾルは、酸化チタン粒子の粒径が細かく、粒径が整っている点で好ましい。

【0013】酸化チタン粒子を含むゾルの製造に用いられる溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類；、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類；エチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類；エチルセロソルブ、酢酸セロソルブ等のセロソルブ類等を挙げることができる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、あるいは2種類以上を混合して用いてもよい。一般に、これらの溶媒中にチタン化合物を0.01~20重量%となるように溶解して加水分解反応を行えばよい。

【0014】酸化チタン粒子を含むゾルの製造にあたり、高分子分散剤を添加するとゾルの安定性が増すので好ましい。高分子分散剤としては、例えば、セルロース誘導体を用いることができ、その例としてヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、ベンジルセルロース、アセチルセルロース、ニトロセルロース、フタル酸酢酸セルロース、酪酸酢酸セルロース等を挙げることができる。上記高分子分散剤は、チタン化合物から酸化チタンを析出させる前に添加することが好ましく、析出した酸化チタン粒子同士が融合もしくは凝集を起こす前に添加すべきである。

【0015】被覆物質として用いられる酸化亜鉛を酸化チタン粒子の表面に被覆するには、溶媒に可溶な亜鉛化合物を含む溶液を製造し、溶液から酸化チタン粒子表面に酸化亜鉛を析出させればよい。亜鉛化合物としては、塩化物、ヨウ化物、臭化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩等の塩類；ジイソプロポキシビスアセチルアセトナートやジイソプロポキシビスエチルアセトアセトナート等のキレート類；メトキシド、エトキシド、ノルマルプロポキシド、イソプロポキシド、ノルマルブトキシド、イソブトキシド等のアルコキシドを挙げることができるが、これらの亜鉛化合物のうち、反応溶媒に可溶なものを適宜選択して用いればよい。複合酸化チタン粒子を含むゾルを製造するには、酸化チタンゾルに亜鉛化合物の溶液を添加混合した後、混合物に塩基を添加するか加水分解反応を行うことにより、酸化物として酸化チタン粒子の表面に酸化亜鉛を析出させればよい。

【0016】上記のようにして製造される複合酸化チタン粒子は、酸化チタン粒子表面上に酸化亜鉛被覆が設けられたものであり、その粒径は、一般に10~120nmの範

囲であることが望ましい。粒径が10nm以下では得られたゾルが不安定になる場合があり、また120nm以上では被覆物質で覆った後に粒径が大きくなり、最終的に得られるゾルの透明性が低下する場合がある。反応溶液中の亜鉛化合物の濃度が低濃度である程、粒径の細かい複合酸化チタン粒子が得られるが、反応溶液中の亜鉛化合物の濃度は、用途に応じて溶媒蒸発法や限外濾過法等の任意の方法により調節することができる。一般には、0.01重量%から10重量%の程度の濃度の亜鉛化合物溶液を用いることが好ましい。

【0017】本発明によれば、(a) 上記の複合酸化チタン粒子、および(b) 式： $(R^1)_a(R^2)_bSi(OR^3)_4-a-b$

(式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基、アルケニル基、アリル基、ハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基、シアノ基、アリール基、またはアシル基を有する官能基を表し、 R^3 は水素若しくは炭素数1~4のアルキル基を表し、a及びbは0~2の整数)で表される化合物及び/又はその加水分解物である膜形成物質を含むコーティング組成物が提供される。一般には、上記コーティング組成物は、上記の複合酸化チタン粒子を含むゾルを膜形成剤と混合することにより製造される。

【0018】上記の一般式で表される膜形成剤において、 R^1 と R^2 はプラスチックなどの基板と付着性を有する官能基が有効である。 OR^3 で表されるアルコキシ基は、水により加水分解されて $-Si-O-Si-$ 結合を形成し、膜を形成する作用を有する。 R^3 の炭素数が5以上になると加水分解により生成するアルコールの分子量が大きくなるので、アルコールが除去しにくくなって膜の緻密性が低下してしまう場合があるので好ましくない。一般式 $R^1_aR^2_bSi(OR^3)_{4-a-b}$ で示される化合物の具体例としては、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、テトラ-n-プロピルシラン、テトライソプロピルシラン、テトラ-n-ブチルシラン、テトラ-sec-ブチルシラン、テトラ-t-ブチルシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-プロポキシシラン、ジイソプロピルジイソプロポキシシラン、ジ-n-ブチルジ-n-ブチロキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-sec-ブチロキシシラン、

【0019】ジ-t-ブチルジ-t-ブチロキシシラン、メチルオクタデシルジメトキシシラン、メチルドデシルジエトキシシラン、メチルオクタデシルジエトキシシラン、n-オクチルメチルジメトキシシラン、n-オクチルメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ-n-ブチロキシシラン、メチルトリ-sec-ブチロキシシラン、メチルトリ-t-ブチロキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラ

ン、エチルトリ-n-ブチロキシシラン、エチルトリ-sec-ブチロキシシラン、エチルトリ-t-ブチロキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-ドデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-ドデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジベンジルジメトキシシラン、

【0020】ジベンジルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、3-アセトキシプロピルトリメトキシシラン、3-アセトキシプロピルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、6-(アミノヘキシルアミノプロピル)トリメトキシシラン、p-アミノフェニルトリメトキシシラン、p-アミノフェニルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、

【0021】3-アミノプロピルトリエトキシシラン、 ω -アミノウンデシルトリメトキシシラン、アミノトリエトキシシラン、ビス-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、8-ブromoオクチルトリメトキシシラン、ブromoフェニルトリメトキシシラン、3-ブromoプロピルトリメトキシシラン、n-ブrolトリメトキシシラン、2-クロロメチルトリエトキシシラン、クロロメチルメチルジエトキシシラン、クロロメチルメチルジイソプロポキシシラン、p-(クロロメチル)フェニルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロフェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-(4-クロロスロフォニルフェニル)エチルトリメトキシシラン、2-シアノエチルトリエトキシシラン、2-シアノエチルトリメトキシシラン、シアノメチルフェネチルトリエトキシシラン、3-シアノプロピルトリエトキシシラン、2-(3-シクロヘキセニル)エチルトリメトキシシラン、(シクロヘキシルアミノメチル)メチルジエトキシシラン、(3-シクロペンタジエニルプロピル)トリエトキシシラン、

【0022】(N,N-ジエチル-3-アミノプロピル)トリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エ

チルトリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、1,2,3,4,7,7-ヘキサクロロ-6-メチルジエトキシリル-2-ノルボルネン、1,2,3,4,7,7-ヘキサクロロ-6-トリエトキシシリル-2-ノルボルネン、3-ヨードプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、(メルカプトメチル)メチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、

【0023】3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メチル[2-(3-トリメトキシシリルプロピルアミノ)エチルアミノ]-3-プロピオネート、7-オクチニルトリメトキシシラン、R-N- α -フェネチル-N'-トリエトキシシリルプロピルウレア、S-N- α -フェネチル-N'-トリエトキシシリルプロピルウレア、フェネチルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、フェニルビニルジエトキシシラン、3-チオシアナートプロピルトリエトキシシラン、(トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル)トリエトキシシラン、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]フタルアミド酸、(3,3,3-トリフルオロプロピル)メチルジメトキシシラン、3,3,3-(トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、1-トリメトキシシリル-2-(クロロメチル)フェニルエタン、2-(トリメトキシシリル)エチルフェニルスルホニルアジド、 β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、N-[(3-トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン三酢酸ソーダ塩、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)ピロール、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス-t-ブトキシシラン等を挙げることができる。もっとも、本発明に用いられる上記一般式の化合物は、上記の具体例に限定されることはない。

【0024】上記一般式で示される化合物の1種を用いてもよいが、任意の2種以上を混合して使用してもよい。また、成膜性を向上させるために、上記一般式で示される化合物の加水分解物を用いてもよい。上記化合物の加水分解は、純水を添加混合するか、あるいは塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸等の酸を触媒として添加した酸性水、またはアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の塩基を触媒として添加した塩基性水を添加攪拌すればよい。水の添加量を制御することにより加水分解の進行度を調節することができるが、一般には、水添加量は、加水分解の対象となる上記化合物の加水分解性基と等モル以上であることが望ましい。また、上記化合物の加水

分解にあたり、加水分解の反応系を均一化させる目的で、アルコール類等の溶媒を添加することも可能である。

【0025】上記の複合酸化チタン粒子と上記一般式で示される化合物またはその加水分解物の配合割合は、一般に、固形分比率で1/50~10/1となるのが好ましい。比率が1/50では硬化膜の屈折率が十分に高くない場合があり、10/1を超えるとコーティング膜と基板の間にクラックが生じたり、透明性の低下をきたす場合があるので好ましくない。本発明のコーティング組成物には、基板となる光学部品との屈折率を合わせ、耐擦傷性をさらに向上させるために、アルミニウム、アンチモン、ジルコニウム、スズ、タングステン、ケイ素等の金属酸化物からなる微粒子状無機物を添加してもよい。また、塗布時における濡れ性を向上させ、硬化膜の平滑性を向上させる目的で、各種界面活性剤を添加させることができる。さらに、紫外線吸収剤、酸化防止剤等も、コーティング膜の物性に影響を与えない程度において配合することができる。

【0026】上記コーティング組成物を光学材料である基材上にディッピング法、スピコート法、スプレー吹き付け法等により塗布して硬化させればよい。面精度等の面からディッピング法またはスピコート法により塗布することが好ましい。コーティング組成物を基材である光学部品に塗布する前に、光学部品の表面を、酸、アルカリ、又は各種有機溶媒による化学処理；プラズマ又は紫外線による物理的処理；各種洗剤による洗浄処理；または各種樹脂を用いたプライマー処理に付することによって、基材と硬化膜との密着性等を向上させることができる。コーティング組成物の硬化は、一般的には加熱処理により、例えば、熱風乾燥、活性エネルギー線照射によって行えばよい。好適には、70℃~200℃の熱風中で硬化させることが好ましく、90℃~150℃で硬化させることが特に好ましい。活性エネルギー線としては遠紫外線等を用いることができ、熱による損傷を低く抑えることができる。

【0027】加熱によるコーティング膜の硬化にあたり、加熱時間の短縮、あるいは低温での硬化のために、上記コーティング組成物に各種の硬化触媒を添加してもよい。硬化触媒としては、例えば、アリルアミン、エチルアミン等のアミン剤、又はルイス酸やルイス塩基を含む各種酸や塩基、例えば有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸、過塩素酸等の金属塩、さらにアルミニウム、ジルコニウム、チタニウム等のアルコキシド又は、これらの錯化合物などを挙げることができる。

【0028】本発明によれば、上記のコーティング組成物を塗布硬化することにより形成されたコーティング膜を有する光学部品が提供される。基材である光学部材は

透明性を損なうものでなければ特に限定されないが、例えば、メチルメタクリレート単独重合体、メチルメタクリレートと1種以上の他のモノマーをモノマー成分とする共重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート単独共重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートと1種以上の他のモノマーをモノマー成分とする共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン等の透明合成樹脂、あるいは無機ガラス等を用いることができる。光学部品としては、例えば、眼鏡レンズ、カメラ用レンズ、ワードプロセッサのディスプレイに付設する光学フィルター、自動車の窓ガラス等を挙げることができる。

【0029】さらに、真空蒸着法、スパッタリング法、またはイオンプレーティング法等により、上記コーティング膜の表層に、さらに反射防止膜を形成してもよい。このような目的で設けられる多層反射防止膜としては、低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層して含む反射防止膜を挙げることができる。高屈折率層としては、酸化チタン膜、酸化アルミニウム膜、酸化タンタル膜、酸化ジルコニウム膜等を用いることができるが、透明性、耐久性等の観点から、タンタル、ジルコニウム及びイットリウムを含む金属酸化物の混合蒸着膜を用いたものが特に好ましい。なお、低屈折率層としては、フッ化マグネシウム膜等が挙げられるが、耐擦傷性、耐熱性等の面から特に二酸化ケイ素(SiO₂)膜を用いることが特に好ましい。

【0030】タンタル、ジルコニウム及びイットリウムを含む金属酸化物の混合蒸着膜としては、酸化ジルコニウム(ZrO₂)粉末、酸化タンタル(Ta₂O₅)粉末を混合し、加圧プレスまたは焼結によりペレット状にしたものを、電子ビーム加熱法によって蒸着させたものが好ましい。各粉末の混合割合(モル比)は、ZrO₂ 1.0に対してTa₂O₅ 0.8~1.8、Y₂O₃ 0.05~0.3であることが好ましい。1モルのZrO₂に対して、Ta₂O₅が0.8モル未満の場合や1.8モルを超える場合には、得られる混合蒸着膜に吸収が生じ易くなる場合があり、Y₂O₃が0.15モル未満では同様に得られる混合蒸着膜に吸収が生じ易くなる場合があり、Y₂O₃が0.3モルを超えると、蒸着速度が早くなり、得られる混合蒸着膜に吸収が生じ易くなるとともに、蒸着原料の飛散が生じ易く、その制御が困難となる場合があるので好ましくない。このようにして得られる混合金属蒸着膜は、Ta₂O₅と同様に、ZrO₂に比べ化学的に極めて安定であり、且つZrO₂に匹敵する透明性を有している。更に屈折率において、例えば、2.05の高い数値を示し、膜設計上からも有効である。

【0031】上記の多層反射防止膜の膜構成は、一般には、λ/2-λ/4の2層膜、λ/4-λ/4-λ/4あるいはλ/4-λ/2-λ/4の3層膜とすることが好ましいが、反射特性の用途からは、4層膜以上の多層膜としてもよい。

3層膜の場合、基板側から数えて第1層の $\lambda/4$ 膜としては、上記の混合蒸着膜と SiO_2 膜を使用した3層対称等価膜、あるいは2層のコンポジットの等価膜を用いることができる。さらに、本発明の光学部品には、必要に応じて帯電防止処理、調光処理等を施してもよい。以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。

【0032】

【実施例】

実施例1

チタンイソプロポキシド 2.24 g (8.0×10^{-3} モル) とヒドロキシプロピルセルロース (150 cp) 0.04 g とを無水エタノール 300 ml に溶解し、マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温下に 0.57 ml (3.2×10^{-2} モル) の蒸留水と無水エタノール 100 ml の混合物を滴下して、チタンイソプロポキシドを加水分解し、わずかに濁ったほぼ透明な酸化チタンゾルを得た。走査型電子顕微鏡を用いた粒径観察を行い、酸化チタンの粒径が 60 nm であることを確認した。得られたゾルに 2×10^{-4} モルの塩化亜鉛を添加して溶解し、充分混合した後に、混合物に p

H10の水酸化ナトリウム水溶液 1.8 ml を添加し、酸化亜鉛を酸化チタン粒子表面に析出させた。上記と同様の粒径観察より、酸化亜鉛被膜酸化チタンの粒径は 80 nm であることが認められた。複合酸化チタン粒子を含む上記のゾルを、ロータリーエバポレーターにより固形分濃度 8 重量%まで濃縮して、白色半透明のゾルを得た。

【0033】3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1.96 g をエタノール 8 ml で希釈し、pH 4の塩酸水溶液 0.45 mlを添加して、室温下で充分加水分解することにより、膜形成剤溶液を調製した。上記のゾルと膜形成剤溶液とを充分混合してコーティング組成物を得た。このコーティング組成物には沈降は認められず、1ヶ月の静置した後も経時変化はほとんどなく、安定性に優れるコーティング組成物であった。基材であるポリメチルメタクリレートの上に、上記のコーティング組成物を 2000 rpm の条件でスピンコート法により塗布し、次いで 120℃で30 分間硬化処理を行い光学部品を製造した。エリプソメーター (波長 633 nm)によるコーティング膜の屈折率は 1.55 であった。キセノンランプで200 時間照射した後も可視光スペクトルの変化は無く、耐光性に優れるコーティング膜であった。

【0034】実施例2

実施例1と同様の方法により固形分濃度 8 重量%の白色半透明のゾルを得た。3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.98 g をエタノール 4 ml で希釈し、pH 4の塩酸水溶液 0.22 mlを添加して、室温下で充分加水分解して膜形成剤溶液を調製した。上記のゾルと膜形成剤溶液とを充分混合しコーティング組成物を得た。このコーティング組成物には沈降は認められず、1ヶ月の静置後も経時変化はほとんどなく、安定性に優れるコーテ

ィング組成物であった。基材であるポリメチルメタクリレートと上記のコーティング組成物を用い、実施例1と同様にして光学部品を製造した。エリプソメーター (波長 633 nm)によるコーティング膜の屈折率は 1.57 であった。キセノンランプで 200時間照射後にも可視光スペクトルの変化は無く、耐光性に優れるコート膜であった。

【0035】実施例3

実施例1と同様にして、固形分濃度 0.8重量%の白色半透明のゾルを得た。3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1.96 g をエタノール 8 ml で希釈し、pH 4の塩酸水溶液 0.45 mlを添加して、室温下で充分加水分解することにより膜形成剤溶液を調製した。上記のゾルと膜形成剤溶液とを充分混合し、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物には沈降は認められず、1ヶ月の静置後も経時変化はほとんどなく安定性に優れるコーティング組成物であった。基材であるポリメチルメタクリレートと上記のコーティング組成物を用い、実施例1と同様にして光学部品を製造した。エリプソメーター (波長 633 nm)によるコーティング膜の屈折率は 1.53 であった。キセノンランプで200 時間照射した後も可視光スペクトルの変化は無く、耐光性に優れるコーティング膜であった。

【0036】実施例4

チタンイソプロポキシド 4.48 g (1.6×10^{-2} モル) とヒドロキシプロピルセルロース (150 cp) 0.08 g を無水エタノール 300 ml に溶解し、室温下にマグネチックスターラーで攪拌しながら、1.14 ml (6.4×10^{-2} モル) の蒸留水と無水エタノール 100 ml の混合物を滴下してチタンイソプロポキシドを加水分解した。このゾルに 4×10^{-4} モルの塩化亜鉛を添加して溶解し、充分混合した後、pH 10の水酸化ナトリウム水溶液 3.6 ml 添加し、酸化亜鉛を酸化チタン粒子表面に析出させた。得られたゾルをロータリーエバポレーターにより固形分濃度 16 重量%まで濃縮し、白色半透明のゾルを得た。

【0037】3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.98 g をエタノール 4 ml で希釈し、pH 4の塩酸水溶液 0.22 mlを添加して、室温下で充分加水分解することにより膜形成剤溶液を調製した。上記のゾルと膜形成剤溶液とを充分混合し、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物には沈降は認められず、1ヶ月の静置後も経時変化はほとんどなく安定性に優れるコーティング組成物であった。基材であるポリメチルメタクリレートと上記のコーティング組成物を用い、実施例1と同様にして光学部品を製造した。エリプソメーター (波長 633 nm)によるコーティング膜の屈折率は 1.61 であった。キセノンランプで200 時間照射した後も可視光スペクトルの変化は無く、耐光性に優れるコーティング膜であった。

【0038】比較例1

チタンイソプロポキシド 2.24 g (8.0×10^{-3} モル) とヒドロキシプロピルセルロース (150 cp) 0.04 g を無水エタノール 300 ml に溶解し、室温下にマグネチックスターラーで攪拌しながら、0.57 ml (3.2×10^{-2} モル) の蒸留水と無水エタノール 100 ml の混合物を滴下してチタンイソプロポキシドを加水分解し、わずかに濁ったほぼ透明な酸化チタンゾルを得た。走査型電子顕微鏡による粒径観察より、酸化チタンの粒径は 60 nm であると認められた。ゾルをロータリーエバポレーターにより固形分濃度 4 重量%まで濃縮し、白色半透明のゾルを得た。

【0039】3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1.96 g をエタノール 8 ml で希釈し、pH 4 の塩酸水溶液 0.45 ml を添加し、室温下で充分加水分解して膜形成剤溶液を調製した。上記のゾルと膜形成剤溶液とを充分混合してコーティング組成物を得た。基材であるポリメチルメタクリレートの表面に、上記のコーティング組成物を 2000 rpm の条件でスピンコートし、次いで 120℃で 30 分間硬化処理を行い光学部品を製造した。キセノンランプで 200時間照射すると、膜の白化が認められた。

【0040】比較例2

チタンイソプロポキシド 2.24 g (8.0×10^{-3} モル) とヒドロキシプロピルセルロース (150 cp) 0.04 g を無水エタノール 300 ml に溶解し、室温下にマグネチックスターラーで攪拌しながら、0.57 ml (3.2×10^{-2} モル) の蒸留水と無水エタノール 100 ml との混合物を滴下して、チタンイソプロポキシドを加水分解し、わずかに濁ったほぼ透明な酸化チタンゾルを得た。このゾルに 2×10^{-4} モルの塩化亜鉛を添加して溶解・混合した。このゾルをロータリーエバポレーターにより固形分濃度 4 重量%まで濃縮し、白色半透明のゾルを得た。

【0041】3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1.96 g をエタノール 8 ml で希釈し、pH 4 の塩酸水溶液 0.45 ml を添加し、室温下で充分加水分解して膜形*

* 成剤溶液を調製した。上記のゾルと膜形成剤溶液とを充分混合してコーティング組成物を得た。基材であるポリメチルメタクリレートの表面に 2000 rpm の条件でスピンコートしたが、塩化亜鉛の巨大結晶が析出したため、透明性の低い膜が得られた。

【0042】比較例3

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1.96 g をエタノール 8 ml で希釈し、pH 4 の塩酸水溶液 0.45 ml を添加し、室温下で充分加水分解して膜形成剤溶液を調製した。ついで、この膜形成剤溶液に、酸化セリウム微粒子で被覆された酸化チタン微粒子のメタノール分散液 10ml (特開平4-110918号公報に記載されたもの；酸化セリウム/酸化チタン=1:1, 固形分濃度10%) を添加し、十分に混合してコーティング組成物を得た。基材であるポリメチルメタクリレートの表面に、上記のコーティング組成物を 2000 rpm の条件でスピンコートし、次いで 120℃で 30 分間硬化処理を行い光学部品を製造した。この光学部品のコーティング膜は黄色未を帯びていた。キセノンランプで 200時間照射すると、膜は薄い深緑色に着色した。

【0043】

【発明の効果】本発明の複合酸化チタン粒子は、酸化チタンの吸収端波長付近に充分な吸収特性を有する酸化亜鉛により被覆されているので、酸化チタンの光触媒性が充分に抑制されており、耐光性に優れたコーティング膜を与える。また、酸化亜鉛は非常に少量の被覆で酸化チタンの光触媒を抑制できるので、複合酸化チタン粒子中の酸化チタンの比率を高めることができ、酸化チタンの高屈折性を損なうこともない。しかも、酸化亜鉛は可視域で無色であり、コーティング組成物中に多量に配合することができ、無色透明な高屈折率コーティング膜を形成できる。また、本発明の光学部品は、可視域で無色の高屈折率コーティング膜を有しているので有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成6年1月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】以下の工程：

- (a) チタンアルコキシドまたはチタン塩溶液の加水分解によりアルコール類中に酸化チタン粒子を分散させたゾルを製造する工程；
- (b) 前記のゾルに亜鉛化合物を添加する工程；および
- (c) 上記の工程(b)で得られた混合物に塩基を添加するか、または加水分解反応を行うことにより酸化亜鉛を酸

化チタン粒子の表面に析出させて酸化チタン粒子表面上に酸化亜鉛被覆を形成する工程を含むことを特徴とする請求項3記載のゾルの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】すなわち本発明は、酸化チタン粒子表面上に酸化亜鉛被覆が設けられたことを特徴とする複合酸化チタン粒子を提供するものである。本発明の態様によれば、該酸化チタン粒子の粒径が5~100 nmであり、該酸化チタン複合粒子の粒径が10~120 nmである上記複合酸

化チタン粒子；および上記複合酸化チタン粒子を含むゾルが提供される。また、(a) チタンアルコキシドまたはチタン塩溶液の加水分解によりアルコール類中に酸化チタン粒子を分散させたゾルを製造する工程、(b) 前記のゾルに亜鉛化合物を添加する工程、および(c) 上記の工程(b) で得られた混合物に塩基を添加するか、または加水分解反応を行うことにより酸化亜鉛を酸化チタン粒子の表面に析出させて酸化チタン粒子表面上に酸化亜鉛被覆を形成する工程を含むことを特徴とする上記ゾルの製造方法が提供される。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】本発明の複合酸化チタン粒子は、酸化チタン粒子表面上に酸化亜鉛被覆が設けられたことを特徴とするものであり、例えば、コア部分を形成する酸化チタン粒子を含むゾルを製造した後、被覆物質である酸化亜鉛を酸化チタン粒子表面に析出させることにより製造することができる。上記の方法は、チタンアルコキシドまたはチタン塩溶液の加水分解によりアルコール類中に酸化チタン粒子を分散させたゾルを製造する工程、(b) 前記のゾルに亜鉛化合物を添加する工程、および(c) 上記の工程(b) で得られた混合物に塩基を添加するか、または加水分解反応を行うことにより酸化亜鉛を酸化チタン粒子の表面に析出させて酸化チタン粒子表面上に酸化亜鉛被覆を形成する工程を含むものである。